

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 737 728 A2

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
16.10.1996 Bulletin 1996/42

(51) Int Cl. 6: C09D 17/00, C09D 7/02

(21) Numéro de dépôt: 96420109.9

(22) Date de dépôt: 03.04.1996

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE DK ES FI FR GB IT LI NL SE

(30) Priorité: 10.04.1995 FR 9504487

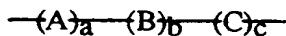
(71) Demandeur: COATEX S.A.
69727 Genay Cedex (FR)

(72) Inventeurs:

- Grondin, Henri
69580 Sathonay Village (FR)
- Egraz, Jean-Bernard
69130 Ecully (FR)
- Suau, Jean-Marc
69480 Lucenay (FR)

(54) **Copolymères utilisés comme dispersant améliorant la résistance à l'eau des films de compositions aqueuses chargées et/ou pigmentées ainsi que les compositions les contenant**

(57) Utilisation de copolymères fabriqués en émulsion aqueuse de viscosité spécifique inférieure ou égale à 15, qui donnent une solution homogène, limpide à trouble en milieu neutre ou alcalin et de formule générale (I):



dans laquelle

A représente l'acide acrylique ou méthacrylique,

B représente le styrène ou ses dérivés tels que l'alpha méthylstyrène ou le vinyl toluène

C représente les acrylates ou méthacrylates d'alkyle possédant de 1 à 4 atomes de carbone.

a représente le pourcentage en poids, par rapport au poids total des monomères, du monomère A et est compris, bornes incluses, entre 40 et 60

b représente le pourcentage en poids, par rapport au poids total des monomères, du monomère B et est compris, bornes incluses, entre 25 et 45

c représente le pourcentage en poids, par rapport au poids total des monomères, du monomère C et est compris, bornes incluses, entre 0 et 20

comme dispersant de charges et/ou pigments minéraux dans des compositions aqueuses hautement chargées et/ou pigmentées, apportant une résistance à l'eau accrue des films secs ou en cours de séchage desdites compositions.

Crépis, enduits, peintures aqueuses et sautes d'enduction contenant ledit copolymère.

EP 0 737 728 A2

Description

L'invention a pour objet l'utilisation de copolymères fabriqués en émulsion aqueuse à base d'acide acrylique ou méthacrylique, de styrène et/ou de ses dérivés, ainsi qu'éventuellement d'esters d'alkyle en C₁ à C₄ des acides acryliques et/ou méthacryliques, comme dispersant pour milieux aqueux de charges minérales et/ou de pigments minéraux apportant une résistance à l'eau accrue des films secs ou en cours de séchage des compositions aqueuses chargées et/ou pigmentées.

5 L'invention concerne également les compositions aqueuses chargées et/ou pigmentées contenant lesdits copolymères solubles en milieu alcalin telles que par exemple les peintures aqueuses mates intérieures ou les peintures 10 aqueuses extérieures d'imperméabilisation ou bien encore les enduits, les crépis, et autres compositions comprenant de haute teneur en charges et/ou pigments minéraux.

Jusqu'à présent, les dispersants hydrosolubles utilisés pour la défloction dans les formulations à base de pigments ou de charges, se subdivisent en deux familles différentes:

15 - La première comprend les dispersants acryliques de bas poids moléculaire généralement obtenus par polymérisation radicalaire en solution dont les avantages principaux sont une grande efficacité dispersante c'est-à-dire la possibilité d'empêter avec une énergie mécanique modérée de grandes quantités de pigments minéraux et/ou charges minérales dans un faible volume d'eau contenant le dispersant et une bonne stabilité de viscosité de la formulation obtenue aussi bien dans le temps qu'en température mais dont l'inconvénient majeur est une forte 20 hydrophilie conduisant à une grande sensibilité à l'eau des formulations appliquées en cours et après séchage. Ce phénomène est particulièrement mis en évidence dans les formulations de peinture par les tests de résistance à l'abrasion humide sur film sec (DIN 53778) et de pulvérisation d'eau sur film fraîchement appliqué.

25 - La deuxième famille est constituée de dispersants de type vinylique obtenus en polymérisation radicalaire dont les plus connus sont les copolymères diisobutylène-anhydride maléique qui confèrent aux formulations en cours et après séchage, une meilleure résistance à l'eau, mise en évidence notamment en peinture, par les tests de résistance à l'abrasion humide sur film sec (DIN 53778) et de pulvérisation d'eau sur film fraîchement appliqué mais dont les inconvénients majeurs sont une efficacité dispersante médiocre et une mauvaise stabilité rhéologique 30 des formulations obtenues aussi bien dans le temps qu'en température.

35 Ainsi jusqu'à présent, l'homme de l'art se trouve toujours confronté au problème de n'avoir à sa disposition que des compositions ne le satisfaisant pas totalement. Ainsi les compositions aqueuses chargées et/ou pigmentées dont il dispose et qui sont stables dans le temps et en température forment des films qui, appliqués comme revêtement, ont une grande sensibilité à l'eau en cours et après séchage ce qui a entre autre pour conséquence, ou bien une mauvaise lavabilité en ce qui concerne les revêtements intérieurs, ou bien une mauvaise résistance aux intempéries et notamment aux chutes de pluie survenant précocement après l'application en ce qui concerne les revêtements extérieurs. Ceci peut se traduire par exemple par un délavage pour les films minces tels que les films de peintures mates extérieures. D'autre part, l'homme de l'art dispose également à ce jour de compositions aqueuses chargées et/ 40 ou pigmentées dont les films appliqués comme revêtement sont relativement insensibles à l'eau mais dont les rhéologies sont instables dans le temps et en température. Ceci se traduit alors essentiellement par une augmentation des viscosités Brookfield ayant pour inconvénient de changer les caractéristiques d'application telles que par exemple le chargement du rouleau ou de la brosse, le tendu de la peinture résultant pour l'utilisateur en des difficultés d'application sur le support, en une plus grande difficulté à mélanger de façon homogène ces peintures avec les pâtes pigmentaires nécessaires à la mise à la teinte finale, ou bien encore en l'impossibilité de prélever la peinture dans son emballage 45 de par sa gélification.

Il a maintenant été découvert que l'utilisation de copolymères fabriqués en émulsion aqueuse de viscosité spécifique inférieure ou égale à 15 qui donnent une solution homogène, limpide à trouble, en milieu neutre ou alcalin et de formule générale (I):

50



55 dans laquelle

A représente l'acide acrylique ou méthacrylique,

B représente le styrène ou ses dérivés tels que l'alpha méthylstyrène ou le vinyl toluène et autres

C représente les acrylates ou méthacrylates d'alkyle possédant de 1 à 4 atomes de carbone.

- a représente le pourcentage en poids, par rapport au poids total des monomères, du monomère A et est compris, bornes incluses, entre 40 et 60
 b représente le pourcentage en poids, par rapport au poids total des monomères, du monomère B et est compris, bornes incluses, entre 25 et 45
 5 c représente le pourcentage en poids, par rapport au poids total des monomères, du monomère C et est compris, bornes incluses, entre 0 et 20

apporte une résistance à l'eau accrue des compositions chargées et/ou pigmentées tout en conservant un très bon effet dispersant.

10 Ainsi l'un des buts de l'invention consiste en l'utilisation, dans des compositions aqueuses chargées et/ou pigmentées, d'un copolymère vinylique - acrylique de formule générale (I) obtenu par les procédés bien connus de polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse, ayant une bonne efficacité dispersante, et permettant d'obtenir des formulations dotées d'une faible sensibilité à l'eau et d'une bonne stabilité rhéologique aussi bien dans le temps qu'en température.

15 Un deuxième but de l'invention est de fournir des compositions aqueuses chargées et/ou pigmentées contenant 0,1 % à 0,8 % en poids sec, par rapport à la masse totale sèche des charges et pigments minéraux contenus dans les compositions aqueuses, dudit copolymère dispersant telles que par exemple les peintures mates intérieures ou les peintures extérieures d'imperméabilisation ou les enduits ou les crépis ou bien encore toute composition comprenant une haute teneur en charge et/ou pigment minéraux c'est-à-dire comprenant des quantités proches par valeur inférieure ou supérieure des quantités maximales de pigments et/ou de charges que le liant présent dans la formulation est capable d'enrober.

20 Ainsi, alors que l'art antérieur décrit pour l'essentiel l'utilisation, comme dispersant, de polymères acryliques de bas poids moléculaire généralement obtenus par les procédés de polymérisation radicalaire en solution, ne conférant pas une résistance à l'eau convenable pour l'utilisateur, l'invention s'en distingue par l'utilisation, comme dispersant 25 conférant une résistance à l'eau satisfaisante pour le consommateur, de copolymères de formule générale (I):



30 dans laquelle

A représente l'acide acrylique ou méthacrylique,

B représente le styrène ou ses dérivés tels que l'alpha méthylstyrène ou le vinyl toluène et autres

35 C représente les acrylates ou méthacrylates d'alkyle possédant de 1 à 4 atomes de carbone.

a représente le pourcentage en poids, par rapport au poids total des monomères, du monomère A et est compris, bornes incluses, entre 40 et 60

40 b représente le pourcentage en poids, par rapport au poids total des monomères, du monomère B et est compris, bornes incluses, entre 25 et 45

c représente le pourcentage en poids, par rapport au poids total des monomères, du monomère C et est compris, bornes incluses, entre 0 et 20.

45 Ces copolymères résultent de la copolymérisation d'au moins deux motifs monomériques définis ci-dessus selon les procédés connus de la polymérisation radicalaire en émulsion directe en présence d'initiateurs tels que les peroxydes et les persols, par exemple l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de tertiobutyle, les persulfates de sodium, de potassium, d'ammonium, d'agents réducteurs tels que l'hypophosphite de sodium, l'acide hypophosphoreux, le métabisulfite de sodium et de régulateurs de poids moléculaires appropriés tels que par exemple les alkylmercaptans comme l'octanethiol, le décanethiol, le n-dodécanethiol, le tertiododécylmercaptopan ou bien encore par exemple les acides mercapto-acétique, mercapto-propionique, mercapto-valérique, mercapto-benzoïque, mercapto-succinique ou bien encore mercapto-isophtalique ou leurs alkylesters.

50 Dès la fin de la polymérisation, les copolymères acides en émulsion aqueuse sont recueillis et peuvent, selon l'invention, être mis en oeuvre sous cette forme ou sous une forme partiellement neutralisée à condition d'être neutralisés in situ dans la formulation par un composé alcalin présent dans la dite formulation avant l'introduction des charges et/ou pigments.

55 Ils peuvent également être totalement neutralisés par des agents de neutralisation tels que par exemple la potasse, la soude ou l'ammoniaque pour être mis en oeuvre, selon l'invention, sous une forme totalement neutralisée.

Cette neutralisation peut s'accompagner d'une hydrolyse partielle ou totale de l'ester acrylique ou méthacrylique.

Les copolymères fabriqués en émulsion aqueuse destinés à être utilisés dans l'application selon l'invention comme dispersant apportant de la résistance à l'eau accrue des films secs ou en cours de séchage sont des copolymères de formule générale (I), qui donnent une solution homogène, limpide à trouble en milieu neutre ou alcalin et ont une viscosité spécifique inférieure ou égale à 15.

5 La viscosité spécifique des copolymères sélectionnés, qui est symbolisée par la lettre " η " est déterminée de la manière suivante :

On prépare une solution de copolymère sous forme de sel sodique par dissolution de 20 g du copolymère sec dans un litre d'un solvant composé d'un mélange eau-tétrahydrofurane dans un rapport volumique 1-1.

10 Puis, on mesure avec un viscosimètre capillaire du type UBBELOHDE de constante $k = 0,01$ cStoke/s et de limite de mesure 1,2 à 10 cStoke placé dans un bain thermostaté à 25°C le temps d'écoulement d'un volume donné de la solution précitée contenant le copolymère alcalin, ainsi que le temps d'écoulement du même volume de solvant dépourvu dudit copolymère. Il est alors possible de définir la viscosité spécifique " η " grâce à la relation suivante :

$$15 \quad \eta = \frac{(\text{Temps d'écoulement de la solution de copolymère}) - (\text{Temps d'écoulement du solvant})}{(\text{Temps d'écoulement du solvant})}$$

La quantité de copolymères fabriqués en émulsion aqueuse destinés à être utilisés, selon l'invention, comme dispersant apportant de la résistance à l'eau des films secs ou en cours de séchage, est comprise entre 0,1 % et 0,8% en poids sec desdits copolymères par rapport à la masse totale sèche des charges et pigments minéraux contenus dans les compositions aqueuses chargées et/ou pigmentées.

20 L'invention concerne également les compositions aqueuses chargées et/ou pigmentées contenant le copolymère dispersant apportant la résistance à l'eau. Ces compositions aqueuses chargées et/ou pigmentées, selon l'invention, contiennent comme constituants principaux, de l'eau, des charges et/ou des pigments minéraux tels que les carbonates de calcium d'origine naturelle ou synthétique, le carbonate de magnésium, le carbonate de zinc, les sels mixtes de magnésium et de calcium tels que les dolomies, la chaux, la magnésie, le sulfate de baryum, les sulfates de calcium, les hydroxydes de magnésium, d'aluminium, la silice, la wollastonite, les argiles et autres silico-alumineux tels que les kaolins, les silico-magnésiens tels que le talc, le mica, les oxydes métalliques tels que par exemple l'oxyde de zinc, les oxydes de fer, l'oxyde de titane, un ou plusieurs liants naturels ou synthétiques, l'agent dispersant apportant la résistance à l'eau et éventuellement des adjuvants aussi divers que des agents de coalescence, des épaisseurs, 25 des biocides, des tensio-actifs, des anti-mousses ou autres.

30 Ces compositions aqueuses chargées et/ou pigmentées, selon l'invention, sont des compositions aqueuses de revêtement hautement chargées et/ou pigmentées telles que des sauces d'enduction parmi lesquelles les sauces de couchage papetière ou les sauces d'enduction pour textile, des crêpis, des enduits, des peintures aqueuses et plus particulièrement des peintures aqueuses mates intérieures ou des peintures aqueuses extérieures d'imperméabilisation.

35 La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants qui ne sauraient présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE 1:

40 Cet exemple concerne l'utilisation de divers dispersants dans une peinture aqueuse mate intérieure pour évaluer leur efficacité dispersante et leur capacité d'accroître la résistance à l'eau des films secs c'est-à-dire évaluer la stabilité rhéologique et la résistance à l'eau des diverses peintures mates intérieures obtenues.

45 Pour tous les essais, à l'exception de l'essai témoin, nous rajoutons sous agitation 0,12 % en poids sec du dispersant testé, par rapport au poids total d'une même formulation peinture aqueuse mate, dans un récipient contenant déjà 160 g d'eau et 1 g d'ammoniaque à 28 %.

Après quelques secondes d'agitation suivant l'introduction du copolymère dispersant dans l'eau ammoniaquée, on introduit successivement les autres constituants de la dite peinture aqueuse mate qui sont :

50	2g	d'un biocide commercialisé par la société RIEDEL DE HAEN sous le nom de MERGAL K6N
	1 g	d'un antimousse commercialisé par la société BYK sous le nom de BYK 034
	41 g	de rutile commercialisé par la société THANN et MULHOUSE sous le nom RL 68
	327,9 g	de carbonate de calcium naturel commercialisé par la société OMYA sous le nom DURCAL 2
	215,2 g	de carbonate de calcium naturel commercialisé par la société OMYA sous le nom HYDROCARB
55	82 g	d'un liant styrène-acrylique en dispersion commercialisé par la société RHONE-POULENC sous le nom de RHODOPAS DS 910
	10,2 g	de monoéthylène glycol
	10,2 g	de White Spirit

1,3 g d'ammoniaque à 28 %
13,6 g d'un épaississant commercialisé par COATEX sous le nom VISCOATEX 46
qsp 1000 g en eau.

5 Les divers dispersants testés sont :

Essai n° 1:

Cet essai est l'essai témoin dans lequel aucun agent dispersant n'est rajouté.

10

Essai n° 2:

Cet essai illustre l'art antérieur et met en oeuvre un acide polyacrylique neutralisé totalement par de la soude et vendu par COATEX sous le nom COATEX P50.

15

Essai n° 3:

Cet essai illustre l'art antérieur et met en oeuvre un copolymère diisobutylène-anhydride maléïque neutralisé totalement par de la soude et vendu par la société ROHM & HAAS sous le nom OROTAN 731.

20

Essai n° 4:

Cet essai illustre l'art antérieur et met en oeuvre un copolymère diisobutylène-anhydride maléïque neutralisé totalement par de la soude et vendu par la société RHONE-POULENC sous le nom SOPROPHOR T36.

25

Essai n° 5:

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre un dispersant de viscosité spécifique égale à 12 et composé de :

30

- 44,0 % en poids d'acide méthacrylique
- 40,5 % en poids de styrène
- 15,5 % en poids d'acrylate de butyle

35

Essai n° 6:
Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre un dispersant de même composition monomérique que celui de l'essai n° 5 mais de viscosité spécifique égale à 0,22.

40

Essai n° 7:
Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre un dispersant de même composition monomérique que celui de l'essai n° 5 mais de viscosité spécifique égale à 0,15.

45

Essai n° 8:

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre un dispersant de viscosité spécifique égale à 0,20 et composé de :

50

- 50,0 % en poids d'acide méthacrylique
- 36,3 % en poids de styrène
- 13,7 % en poids de méthacrylate de butyle saponifié par de la potasse en fin de polymérisation

55

Essai n° 9:

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre un dispersant de viscosité spécifique égale à 0,45 et composé de :

- 50,0 % en poids d'acide méthacrylique
- 36,3 % en poids de styrène
- 13,7 % en poids d'acrylate de butyle

Essai n° 10:

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre un dispersant de même composition monomérique que celui de l'essai n° 9 mais de viscosité spécifique égale à 0,23.

5

Essai n° 11:

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre un dispersant de viscosité spécifique égale à 0,48 et composé de :

- 10 - 55,0 % en poids d'acide méthacrylique
- 32,6 % en poids de styrène
- 12,4 % en poids d'acrylate de butyle

Essai n° 12:

15 Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre un dispersant de viscosité spécifique égale à 0,23 et composé de :

- 20 - 60,0 % en poids d'acide méthacrylique
- 29,0 % en poids de styrène
- 11,0 % en poids d'acrylate de butyle

Pour chacun des précédents essais, après quelques minutes d'agitation de la composition aqueuse ainsi réalisée, on mesure les viscosités Brookfield des différentes compositions à 25°C, à 10 tours par minute à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT équipé du mobile adéquat

25 La stabilité rhéologique dans le temps et en température des formulations est déterminée par la mesure des viscosités Brookfield à 10 tours par minute et à 25°C de ces formulations après un stockage sans agitation de 24 heures à température ambiante, puis après un stockage d'une semaine dans une étuve à 50°C et enfin après un stockage d'un mois dans la même étuve à 50°C.

30 Au cours de la préparation des compositions des précédents essais, on procède également à une évaluation visuelle de la dimension du vortex présent autour des l'axe d'agitation tout au long de l'ajout des charges et/ou des pigments minéraux ainsi que des divers additifs pour estimer la facilité à l'empâtage de la composition, facilité à l'empâtage qui est un élément constitutif de l'efficacité dispersante.

Ainsi dans le tableau 1 regroupant tous les résultats obtenus pour les différents essais, il sera noté dans la colonne intitulée facilité à l'empâtage :

- 35 - TB lorsque le vortex aura conservé une dimension et une forme constantes tout au long de l'incorporation des charges et/ou pigments minéraux traduisant ainsi une très bonne fluidité de la composition obtenue

- B lorsque la dimension du vortex aura légèrement diminué au cours de l'incorporation des charges et/ou pigments minéraux

- AB lorsque le vortex devient tout petit au cours de l'incorporation des charges et/ou pigments minéraux mais permet tout de même une homogénéisation des divers composants de la formulation.

45 La notation M figurant pour l'essai témoin signifie que le vortex autour de l'axe d'agitation a complètement disparu provoquant ainsi une mauvaise homogénéisation du milieu.

Le comportement rhéologique des diverses peintures mates intérieures ayant été ainsi mesuré, on procède pour tous les essais aux tests de résistance à l'abrasion humide sur film sec selon la norme DIN 53778, partie n° 2.

50 Ce test consiste à déterminer à l'aide de l'abrasimètre GARDNER modèle M 105-A (homologué DIN 53778), le nombre d'aller-retours que fait une brosse calibrée selon la norme DIN 53778, en frottant sur un film de peinture préalablement séché sur une carte LENETA et d'une épaisseur de 100 micromètres en présence d'une solution détergente pour abraser complètement ce film de peinture.

Tous ces résultats sont rassemblés dans le tableau 1 suivant:

55

TABLEAU 1

ESSAI n°	DISPERSANT SEC	% poids	VISCOSITES BROOKFIELD DE LA PEINTURE			FACILITE A L'EMPATAGE	RESISTANCE A L'ABRASION HUMIDE nombre d'aller-retours (DIN 33778)
			T = 0 10 T/mn (mPa.s)	T = 24 heures 10 T/mn (mPa.s)	T = 1 Semaine 50°C 10 T/mn (mPa.s)		
TEMOIN	1	0	21000	34000	66000	68000	M 500
ART ANTERIEUR	2	0,12	11000	10000	10000	10000	TB 240
	3	0,12	16500	27000	80000	80000	AB 920
	4	0,12	17000	32000	70000	70000	AB 750
INVENTION	5	0,12	17500	18000	48000	48000	AB 1050
	6	0,12	19000	21000	47000	47000	AB 1010
	7	0,12	21000	21000	48000	48000	AB 1230
	8	0,12	16000	21000	56000	57000	TB 1410
	9	0,12	20000	21000	49000	56000	TB 1290
	10	0,12	15000	17000	31000	36000	TB 1300
	11	0,12	16000	18000	44000	42000	TB 1090
	12	0,12	17000	18000	44000	50000	TB 1260

EP 0 737 728 A2

La lecture du tableau 1 permet de constater que seules les peintures aqueuses selon l'invention présentent à la fois une bonne stabilité rhéologique c'est-à-dire des viscosités Brookfield à 10 Tours par minute et à 25°C inférieures à 60000 mPa.s, une facilité à l'empâtage au moins assez bonnes (AB) et une bonne résistance à l'abrasion humide accrue et convenable pour l'utilisation c'est-à-dire résistant à plus de 1000 aller-retours de la brosse sur le film de peinture, cette valeur de 1000 aller-retours correspondant à une qualité de peinture lavable selon DIN 53778.

EXEMPLE 2:

Cet exemple concerne l'utilisation de divers dispersants dans une peinture aqueuse extérieure d'imperméabilisation pour évaluer leur efficacité dispersante et leur capacité d'accroître la résistance à l'eau des films en cours de séchage, c'est-à-dire que cet exemple revient à évaluer la stabilité rhéologique et la résistance à l'eau par un test de pulvérisation d'eau simulant les chutes de pluie, des diverses peintures aqueuses extérieures obtenues.

Pour tous les essais, à l'exception de l'essai témoin, on rajoute sous agitation 0,20 % en poids sec du dispersant testé, par rapport au poids total d'une même formulation peinture extérieure, dans un récipient contenant déjà 62,3 g d'eau et 2 g d'antimousse commercialisé par la société BYK sous le nom BYK 033.

Après quelques secondes d'agitation suivant l'introduction du copolymère dispersant dans l'eau additivée de l'antimousse, on introduit successivement les autres constituants de la dite peinture extérieure qui sont :

20	9 g	d'un bactéricide fongicide commercialisé par les Laboratoires PHAGOGENE sous le nom de PARMETOL DF 18
25	5,5 g	d'un épaisseur polyuréthane commercialisé par la société COATEX sous le nom COATEX BR125 P
30	1,5 g	d'une alcoolamine vendue par la société ANGUS sous le nom AMP 90
35	29,0 g	de propylène glycol
40	18,9 g	de mica commercialisé par la société COMPTOIR DE MINERAUX ET MATIERES PREMIERES sous le nom de MU2/1
45	75,5 g	de sulfate de baryum commercialisé par la société SACHTLEBEN CHEMIE sous le nom de BLANC FIXE MICRO
50	74,0 g	de talc commercialisé par la société TALC DE LUZENAC sous le nom TALC 20M
55	195,0 g	de rutile commercialisé par la société TIOXIDE sous le nom TR 92
60	350,0 g	d'un latex commercialisé par la société ROHM & HAAS sous le nom PRIMAL EP 5231
65	69,0 g	d'un pigment plastique commercialisé par la société ROHM & HAAS sous le nom de ROPAQUE OP 62
70	2,0 g	d'antimousse commercialisé par la société BYK sous le nom de BYK 033
75	9,8 g	d'un tensio-actif type nonyl-phénol oxyéthylé 30 fois
80	2,0 g	d'un bactéricide biocide commercialisé par la société PROGIVEN sous le nom BIOCIDE K10
85	5,6 g	d'un épaisseur commercialisé par la société ROHM & HAAS sous le nom ACRYSOL TT 615
90	10,0 g	d'un plastifiant à base de tributylphosphate et qsp à 1000 g d'eau

Les divers dispersants testés sont :

Essai n° 13:

Cet essai est l'essai témoin dans lequel aucun agent dispersant n'est rajouté.

Essai n° 14:

Cet essai illustre l'art antérieur et met en oeuvre un acide polyacrylique neutralisé totalement par de la soude et vendu par COATEX sous le nom COATEX P 50.

Essai n° 15:

Cet essai illustre l'art antérieur et met en oeuvre un copolymère diisobutylène-anhydride maléique neutralisé totalement par de la soude et vendu par la société ROHM & HAAS sous le nom OROTAN 731.

Essai n° 16:

Cet essai illustre l'art antérieur et met en oeuvre un copolymère diisobutylène-anhydride maléique neutralisé totalement par de la soude et vendu par la société RHONE-POULENC sous le nom SOPROPHOR T36.

Essai n° 17:

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre le même copolymère que celui de l'essai n° 5.

5 Essai n° 18:

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre le même copolymère que celui de l'essai n° 6.

10 Essai n° 19:

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre le même copolymère que celui de l'essai n° 7.

Essai n° 20:

15 Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre le même copolymère que celui de l'essai n° 8.

Essai n° 21:

20 Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre le même copolymère que celui de l'essai n° 9.

Essai n° 22:

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre le même copolymère que celui de l'essai n° 10.

25 Essai n° 23:

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre le même copolymère que celui de l'essai n° 11.

- 30 - Les diverses peintures ainsi réalisées, on procède aux mesures des viscosités Brookfield à 10 tours par minute, 100 tours par minute et à 25°C ainsi qu'à l'estimation de la facilité d'empâtage de ces divers essais avec le même matériel et comme décrit dans l'exemple 1.
- La résistance à l'eau et notamment la résistance aux chutes de pluies précoces intervenant pendant le séchage de la peinture aqueuse extérieure est déterminée par le test de pulvérisation d'eau sur film fraîchement appliquée.

35 Ce test consiste à pulvériser environ 150 ml d'eau pendant 2 minutes sur 500 cm² d'un film de peinture appliquée une demi-heure auparavant à la brosse à raison de 200 g/m² en humide sur la moitié d'une carte de contraste LENETA placée verticalement et à observer la formation de coulures éventuelles sur la partie inférieure de la carte LENETA non peinte, le tout dans des conditions de température et d'hygrométrie fixée.

40 Le test est jugé positif (noté P sur le tableau 2 qui suit) si l'on n'observe aucune coulure sur la partie non peinte de la carte LENETA.

Il est jugé acceptable (noté A sur le tableau 2 qui suit) s'il y a quelques coulures sur la partie non peinte de la carte LENETA et si aucune zone de la partie peinte de la carte LENETA ne présente de motif totalement apparent.

45 Enfin il est considéré négatif (noté N sur le tableau 2 qui suit) si des coulures de peinture apparaissent sur la partie non peinte de la carte LENETA et si des zones de la partie peinte de la carte LENETA présentent des motifs totalement apparents.

Tous les résultats des mesures précitées figurent dans le tableau 2 suivant.

50

55

TABLEAU 2

	ESSAI n°	DISPERSEANT SEC % poids	VISCOSITES BROOKFIELD DE LA PEINTURE			FACILITE A L'EMPATAGE DEAU SUR FILM FRAICHEMENT APPLIQUE	
			T = 0 10 T/mn - 100 T/mn (mPa.s)	T = 24 heures 10 T/mn - 100 T/mn (mPa.s)	T = 1 Semaine 50°C 10 T/mn - 100 T/mn (mPa.s)		
TEMOIN	13	0	22000/7300	43000/16800	56000/18000	56000/18400	AB (P)
ART ANTERIEUR	14	0,20	14000/4200	24000/8400	23000/7600	26000/8000	B (N)
	15	0,20	18000/5700	44000/14800	68000/17200	66000/17600	AB (P)
	16	0,20	16000/5600	40000/14000	56000/16000	56000/16400	AB (P)
INVENTION	17	0,20	22000/7200	38000/12000	46000/13600	46000/13600	AB (P)
	18	0,20	17000/5600	28000/9600	34000/10800	44000/14000	AB (P)
	19	0,20	22000/6400	34000/11200	52000/15200	54000/15200	AB (A)
	20	0,20	16000/5600	24000/6800	22000/7600	22000/8000	AB (A)
	21	0,20	22000/7600	36000/11200	40000/13200	40000/12800	B (P)
	22	0,20	22000/7400	28000/9200	34000/11600	32000/10000	AB (A)
	23	0,20	24000/7600	28000/9200	40000/15200	38000/12400	B (A)

La lecture du tableau 2 permet de constater que seules les peintures aqueuses extérieures selon l'invention présentent à la fois une bonne résistance à l'eau (notée A ou P) et une bonne stabilité rhéologique c'est-à-dire ont après un mois de stockage dans une étuve à 50°C des viscosités Brookfield à 10 tours par minute et à 25°C inférieures à 55000 mPa.s et à 100 tours par minute et à 25°C inférieures à 16000 mPa.s.

5

Revendications

1. Utilisation de copolymères fabriqués en émulsion aqueuse, qui donnent une solution homogène, limpide à trouble en milieu neutre ou alcalin, de viscosité spécifique inférieure ou égale à 15 et de formule générale (I):



15

dans laquelle

A représente l'acide acrylique ou méthacrylique,

20 B représente le styrène ou ses dérivés tels que l'alpha méthylstyrène ou le vinyl toluène

C représente les acrylates ou méthacrylates d'alkyle possédant de 1 à 4 atomes de carbone.

25 a représente le pourcentage en poids, par rapport au poids total des monomères, du monomère A et est compris, bornes incluses, entre 40 et 60

b représente le pourcentage en poids, par rapport au poids total des monomères, du monomère B et est compris, bornes incluses, entre 25 et 45

c représente le pourcentage en poids, par rapport au poids total des monomères, du monomère C et est compris, bornes incluses, entre 0 et 20

30 comme dispersant de charges et/ou pigments minéraux apportant de la résistance à l'eau des films secs ou en cours de séchage de compositions aqueuses hautement chargées et/ou pigmentées.

35 2. Utilisation de copolymères fabriqués en émulsion aqueuse selon la revendication 1 caractérisée en ce que les compositions aqueuses hautement chargées et/ou pigmentées sont choisies parmi les peintures aqueuses, les enduits, les crépis ou les sauces d'enduction.

40 3. Utilisation de copolymères fabriqués en émulsion aqueuse selon la revendication 2 caractérisée en ce que les compositions aqueuses hautement chargées et/ou pigmentées sont préférentiellement des peintures aqueuses mates intérieures ou des peintures aqueuses extérieures d'imperméabilisation.

45 4. Utilisation de copolymères fabriqués en émulsion aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que l'on utilise 0,1 % à 0,8 % en poids sec dudit copolymère par rapport à la masse totale sèche des charges et pigments minéraux contenus dans la composition aqueuse chargée et/ou pigmentée.

50 5. Agent dispersant apportant de la résistance à l'eau des films secs ou en cours de séchage de compositions aqueuses hautement chargées et/ou pigmentées caractérisé en ce qu'il consiste en l'agent copolymère fabriqué en émulsion aqueuse tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 4.

55 6. Composition aqueuse hautement chargée et/ou pigmentée contenant 0,1 % à 0,8% en poids sec, par rapport au poids total sec des charges et pigments minéraux présents dans la composition, de l'agent dispersant selon la revendication 5.

7. Composition aqueuse hautement chargée et/ou pigmentée selon la revendication 6 caractérisée en ce qu'elle est choisie parmi les peintures aqueuses, les enduits, les crépis, ou les sauces d'enduction.

8. Composition aqueuse hautement chargée et/ou pigmentée selon la revendication 7 caractérisée en ce qu'elle est une peinture aqueuse mate intérieure.

EP 0 737 728 A2

9. Composition aqueuse hautement chargée et/ou pigmentée selon la revendication 7 caractérisée en ce qu'elle est une peinture aqueuse extérieure d'imperméabilisation.

5 10. Composition aqueuse hautement chargée et/ou pigmentée selon la revendication 7 caractérisée en ce qu'elle est un crépis, un enduit ou une sauce d'enduction.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 96 42 0109

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	DATABASE WPI Week 8826 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-180924 XP002011636 & JP-A-63 120 196 (DICK HERCULES) , 24 Mai 1988 * abrégé *	1,2,4-7, 10	C09D17/00 C09D7/02 C09D5/02 D21H19/58 B01F17/00
X	EP-A-0 542 644 (COATEX) * page 3, ligne 29-40; revendications 1,5,13 *	1-3,5	
X	EP-A-0 099 179 (ICI) * page 1, alinéa 1 * * page 14, ligne 15-22 *	5	
A	* page 14, ligne 30 - page 15, ligne 9; revendications 1-8; exemples 13-16 *	1-4,6-10	
A	US-A-3 980 602 (HENRY L. JAKUBAUSKAS) * abrégé; exemple 4 *	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 364 328 (RHONE-POULENC CHIMIE) * revendications 1,5,10-12,34 *	1,4-6	C09D D21H B01F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	26 Août 1996	Girard, Y	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 737 728 A3

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(88) Date de publication A3:
30.10.1996 Bulletin 1996/44

(51) Int Cl. 6: C09D 17/00, C09D 7/02,
C09D 5/02, D21H 19/58,
B01F 17/00

(43) Date de publication A2:
16.10.1996 Bulletin 1996/42

(21) Numéro de dépôt: 96420109.9

(22) Date de dépôt: 03.04.1996

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE DK ES FI FR GB IT LI NL SE

(72) Inventeurs:

- Grondin, Henri
69580 Sathonay Village (FR)
- Egraz, Jean-Bernard
69130 Ecully (FR)
- Suau, Jean-Marc
69480 Lucenay (FR)

(30) Priorité: 10.04.1995 FR 9504487

(71) Demandeur: COATEX S.A.
69727 Genay Cedex (FR)

(54) **Copolymères utilisés comme dispersant améliorant la résistance à l'eau des films de compositions aqueuses chargées et/ou pigmentées ainsi que les compositions les contenant**

(57) Utilisation de copolymères fabriqués en émulsion aqueuse de viscosité spécifique inférieure ou égale à 15, qui donnent une solution homogène, limpide à trouble en milieu neutre ou alcalin et de formule générale (I):



dans laquelle

A représente l'acide acrylique ou méthacrylique,

B représente le styrène ou ses dérivés tels que l'alpha méthylstyrène ou le vinyl toluène

C représente les acrylates ou méthacrylates d'alkyle possédant de 1 à 4 atomes de carbone.

a représente le pourcentage en poids, par rapport au poids total des monomères, du monomère A et est compris, bornes incluses, entre 40 et 60

b représente le pourcentage en poids, par rapport au poids total des monomères, du monomère B et est compris, bornes incluses, entre 25 et 45

c représente le pourcentage en poids, par rapport au poids total des monomères, du monomère C et est compris, bornes incluses, entre 0 et 20 comme dispersant de charges et/ou pigments minéraux dans des compositions aqueuses hautement chargées et/ou pigmentées, apportant une résistance à l'eau accrue des films secs ou en cours de séchage desdites compositions.

Crépis, enduits, peintures aqueuses et sauces d'enduction contenant ledit copolymère.

EP 0 737 728 A3